

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平4-503081

⑬ 公表 平成4年(1992)6月4日

⑭ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 審査請求 未請求
C 08 L 27/12 9166-4 J 予備審査請求 有 部門(区分) 3(3)
B 41 M 1/30 7810-2 H 8305-2 H B 41 M 5/26 Q※
(全 9 頁)

⑯ 発明の名称 フルオロポリマー組成物

⑰ 特 願 平2-502903

⑱ 翻訳文提出日 平3(1991)7月24日

⑲ 出 願 平2(1990)1月24日

⑳ 国際出願 PCT/US90/00485

㉑ 国際公開番号 WO90/08805

㉒ 国際公開日 平2(1990)8月9日

優先権主張 ㉓ 1989年1月25日 ㉔ 米国(U S) ㉕ 302,845

㉖ 発 明 者 ランク、ハンス・イー

アメリカ合衆国 94025 カリフォルニア、メンロパーク、モン
テ・ローザ・ドライブ 1145番

㉗ 出 願 人 レイケム・コーポレーション

アメリカ合衆国 94025 カリフォルニア、メンロパーク、コンス
チチューション・ドライブ 300番

㉘ 代 理 人 弁理士 青 山 保 外1名

㉙ 指 定 国 A T(広域特許), B E(広域特許), C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許)

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

1. 約250℃以上の加工温度を有するフルオロポリマー、フル
オロポリマーの重量に基づいて約2〜7重量%のレーザーからエネ
ルギーを吸収できる化合物、およびフルオロポリマーの重量に基づ
いて約1〜15重量%の、フルオロポリマーの加工温度以上の分解
温度を有するマーク増強有機化合物を含んでなり、レーザーにさら
された場合に可視変色を行い得るレーザーマーク形成可能組成物。

2. フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのホモポリマ
ーおよびコポリマー、ビニリデンフルオリドのホモポリマーおよ
びコポリマー、パーフルオロアルコキシポリマーならびにフッ素化
エチレン/プロピレンコポリマーからなる群から選択されたもので
ある請求項1記載の組成物。

3. フルオロポリマーがエチレン/テトラフルオロエチレンコポ
リマーである請求項2記載の組成物。

4. エネルギー吸収化合物が二酸化チタンである請求項1記載の
組成物。

5. 有機化合物が、硫黄含有化合物、ヒドロキシ含有化合物、窒
素含有化合物、リン含有化合物およびカルボニル含有化合物からな
る群から選択されたものである請求項1または4に記載の組成物。

6. 有機化合物が、テトラキス【メチレン-3-(3,5-ジ
ーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】メタン、
ジステアрилチオジプロピオネート、トリス(2,4-ジ-1-ブ
チルフェニル)-4,4'-ホスファイトおよびトリアリルイソシア
ナレートからなる群から選択されたものである請求項5記載の組成
物。

7. 約250℃以上の加工温度を有するフルオロポリマー、フル
オロポリマーの重量に基づいて約2〜7重量%のレーザーからエネ
ルギーを吸収できる化合物、およびフルオロポリマーの重量に基づ
いて約1〜15重量%の、フルオロポリマーの加工温度以上の分解
温度を有するマーク増強有機化合物を含んでなり、レーザーにさら
された場合に可視変色を行い得るフルオロポリマー組成物で表面が
被覆されている物品。

特表平4-503081(2)

8. 電気導体である請求項7記載の物品。
9. ワイヤまたはケーブルである請求項7記載の物品。
10. フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのホモポリマーおよびコポリマー、ビニリデンフルオリドのホモポリマーおよびコポリマー、パーフルオロアルコキシポリマーならびにフッ素化エチレン/プロピレンコポリマーからなる群から選択されたものである請求項7記載の物品。
11. フルオロポリマーがエチレン/テトラフルオロエチレンコポリマーである請求項10記載の物品。
12. エネルギー吸収化合物が二酸化チタンである請求項7記載の物品。
13. 有機化合物が硫黄含有化合物、ヒドロキシ含有化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物およびカルボニル含有化合物からなる群から選択されたものである請求項7または12に記載の物品。
14. 有機化合物が、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、エチレン/プロピレンコポリマーからなる群から選択されたものである請求項15記載の物品。
19. フルオロポリマーがエチレン/テトラフルオロエチレンコポリマーである請求項18記載の組成物。
20. エネルギー吸収化合物が二酸化チタンである請求項15記載の組成物。
21. 有機化合物が、硫黄含有化合物、ヒドロキシ含有化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物およびカルボニル含有化合物からなる群から選択されたものである請求項15または20に記載の組成物。
22. 有機化合物が、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ジステアリルチオジプロピオネート、トリス(2,4-ジ-1-ブチルフェニル)-4,4'-ホスファイトおよびトリアリルイソシアレートからなる群から選択されたものである請求項21記載の組成物。

ジステアリルチオジプロピオネート、トリス(2,4-ジ-1-ブチルフェニル)-4,4'-ホスファイトおよびトリアリルイソシアレートからなる群から選択されたものである請求項13記載の物品。

15. 約250℃以上の加工強度を有するフルオロポリマー、フルオロポリマーの重量に基づいて約2~7重量%のレーザーからエネルギーを吸収できる化合物、およびフルオロポリマーの重量に基づいて約1~15重量%の、フルオロポリマーの加工強度以上の分解強度を有するマーク増強有機化合物を含んでなり、レーザーにさらされた場合に可視変色を行い得るフルオロポリマー組成物から形成されている熱回復性物品。

16. チューブ状物品である請求項15記載の熱回復性物品。

17. マーカースリーブである請求項16記載の熱回復性物品。

18. フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのホモポリマーおよびコポリマー、ビニリデンフルオリドのホモポリマーおよびコポリマー、パーフルオロアルコキシポリマーおよびフッ素化エチレン/プロピレンコポリマーからなる群から選択されたものである請求項23記載の方法。

23. フルオロポリマーと、フルオロポリマーの重量に基づいて約2~7重量%のレーザーからエネルギーを吸収できる化合物、およびフルオロポリマーの重量に基づいて約1~15重量%の、フルオロポリマーの加工強度以上の分解強度を有するマーク増強有機化合物を混合することを含んでなるフルオロポリマーをレーザーによりマーク形成可能にする方法。

24. フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのホモポリマーおよびコポリマー、ビニリデンフルオリドのホモポリマーおよびコポリマー、パーフルオロアルコキシポリマーならびにフッ素化エチレン/プロピレンコポリマーからなる群から選択されたものである請求項23記載の方法。

25. フルオロポリマーがエチレン/テトラフルオロエチレンコポリマーである請求項24記載の方法。

26. エネルギー吸収化合物が二酸化チタンである請求項23記載の方法。

27. 有機化合物が、硫黄含有化合物、ヒドロキシ含有化合物、

置換含有化合物、リン含有化合物およびカルボニル含有化合物からなる群から選択されたものである請求項23または26に記載の方法。

28. 有機化合物が、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、ジステアリルチオジプロピオネート、トリス〔2,4-ジ-1-ブチルフェニル〕-4,4'-ホスファイトおよびトリアリルイソシアネレートからなる群から選択されたものである請求項27記載の方法。

29. フルオロポリマー組成物に、フルオロポリマーの重量に基づいて約2〜7重量%のレーザーからエネルギーを吸収できる化合物、およびフルオロポリマーの重量に基づいて約1〜15重量%の、フルオロポリマーの加工温度以上の分解温度を有するマーク増強有機化合物を含有させ、組成物の表面をレーザーにさらすことを含んでなる、フルオロポリマー組成物を含んでなる表面にマークを形成する方法。

1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、ジステアリルチオジプロピオネート、トリス〔2,4-ジ-1-ブチルフェニル〕-4,4'-ホスファイトおよびトリアリルイソシアネレートからなる群から選択されたものである請求項34記載の方法。

30. 表面をNd:YAGレーザーにさらす請求項29記載の方法。

31. フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのホモポリマーおよびコポリマー、ビニリデンフルオライドのホモポリマーおよびコポリマー、パーフルオロアルコキシポリマーならびにフッ素化エチレン/プロピレンコポリマーからなる群から選択されたものである請求項29記載の方法。

32. フルオロポリマーがエチレン/テトラフルオロエチレンコポリマーである請求項31記載の方法。

33. ニネルギー吸収化合物が二酸化チタンである請求項29記載の方法。

34. 有機化合物が、硫黄含有化合物、ヒドロキシ含有化合物、置換含有化合物、リン含有化合物およびカルボニル含有化合物からなる群から選択されたものである請求項29または33に記載の方法。

35. 有機化合物が、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-

明 細 書

フルオロポリマー組成物

本発明は、レーザーマーク形成可能なフルオロポリマー組成物、該組成物で被覆された物品、例えば電気導体、該組成物から形成された成形物品、特に熱回復性物品、フルオロポリマーをレーザーによりマーク形成可能にする方法、およびレーザーを用いてフルオロポリマー表面にマークを形成する方法に関する。

フルオロポリマーに従来のプリント法によりマークを形成することが困難であることが知られている。フルオロポリマー表面、例えば、フルオロポリマーワイヤ被覆またはケーブルジャケット、あるいはマークスリーブなどにマークを形成することが好ましいことが種々ある。

ポリマー物品にマークを形成するためにレーザーを使用することが、文献に記載されている。例えば、アメリカ合衆国特許第4,307,047号〔エジnger (Edinger) ら〕は、着色し得る充填剤、例えば、鉄酸化物/水酸化物を含有するABSなどのプラスチック

ク材料から成形されたマーキングタイプライターキーを開示している。アメリカ合衆国特許第4,118,229号において、ストロムバーガー・ダルトン・ラウハ (Stromberger-D'Alton-Rauch) らは、レーザービームを使用して、アセチルアセドネートを含有するポリマー層に可視データーを記録することを開示している。アメリカ合衆国特許第4,443,571号において、ニードム

(Needham) らは、レーザーを使用して、添加剤系、例えば、ニッケル-アンチモン-チタン、またはモノアゾ-ニッケル複合体を含有するポリアリーレンスルフィド組成物にマークを形成することを開示している。種々の添加剤、例えば、ガラス繊維、タルク、二酸化チタン、シリカまたは硫酸カルシウムを含有させることが記載されている。アメリカ合衆国特許第4,654,290号 [スパンジャー (Spanjer)] は、樹脂 (例えば、エポキシ、シリコンまたはポリイミド)、二酸化チタン、および存在しても存在しなくてもよい無機添加剤 (例えば、酸化クロムまたはカーボンブラック) を含んだる組成物にレーザーによりマークを形成することを開示して

レーザーマーク形成可能組成物を提供する。

別の要旨によれば、本発明は、約250℃以上の加工温度を有するフルオロポリマー、フルオロポリマーの重量に基づいて約2〜7重量%のレーザーからエネルギーを吸収できる化合物、およびフルオロポリマーの重量に基づいて約1〜15重量%の、フルオロポリマーの加工温度以上の分解温度を有するマーク増強有機化合物を含んだる、レーザーにさらされた場合に可視変色を行い得るフルオロポリマー組成物で表面が被覆されている物品を提供する。

さらに別の要旨によれば、本発明は、約250℃以上の加工温度を有するフルオロポリマー、フルオロポリマーの重量に基づいて約2〜7重量%のレーザーからエネルギーを吸収できる化合物、およびフルオロポリマーの重量に基づいて約1〜15重量%の、フルオロポリマーの加工温度以上の分解温度を有するマーク増強有機化合物を含んだる熱回復性物品を提供する。

他の要旨によれば、本発明は、フルオロポリマーと、フルオロポリマーの重量に基づいて約2〜7重量%のレーザーからエネルギー

を吸収できる化合物、例えば、酸化アルミニウムおよび酸化ケイ素をも含有してよい。オーストラリア特許出願第52821/86号 [グジャー (Gugger) ら] は、変色する限り感応性添加剤を含有する種々のポリマーにレーザーによりマークを形成することを開示している。例えば、添加剤は、無機もしくは有機顔料またはポリマー溶解染料であってよい。

これらの文献のいずれも、フルオロポリマーについては触れず、従って、レーザーによりマークを形成できるフルオロポリマー組成物を示唆しておらず、およびフルオロポリマーをレーザーによりマーク形成可能にできることを示唆していない。

1つの要旨によれば、本発明は、約250℃以上の加工温度を有するフルオロポリマー、フルオロポリマーの重量に基づいて約2〜7重量%のレーザーからエネルギーを吸収できる化合物、およびフルオロポリマーの重量に基づいて約1〜15重量%の、フルオロポリマーの加工温度以上の分解温度を有するマーク増強有機化合物を含んだる、レーザーにさらされた場合に可視変色を行い得るレー

ザーを吸収できる化合物、およびフルオロポリマーの重量に基づいて約1〜15重量%の、フルオロポリマーの加工温度以上の分解温度を有するマーク増強有機化合物を混合することを含んだるフルオロポリマーをレーザーによりマーク形成可能にする方法を提供する。

さらに他の要旨によれば、本発明は、フルオロポリマー組成物に、フルオロポリマーの重量に基づいて約2〜7重量%のレーザーからエネルギーを吸収できる化合物、およびフルオロポリマーの重量に基づいて約1〜15重量%の、フルオロポリマーの加工温度以上の分解温度を有するマーク増強有機化合物を含有させ、組成物の表面をレーザーにさらすことを含んだる、フルオロポリマー組成物を含んだる表面にマークを形成する方法を提供する。

本発明において使用するのに適したフルオロポリマーは、熱可塑性フルオロポリマーおよび弾性フルオロポリマー、具体的には、テトラフルオロエチレンのホモポリマーおよびコポリマー、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン/テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン/プロピレンコポリマー；ビ

特表平4-503081(5)

ニリデンフルオリドのホモポリマーおよびコポリマー、例えば、ポリビニリデンフルオリド、ビニリデンフルオリド/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ビニリデンフルオリド/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン三元ポリマー；パーフルオロアルコキシポリマー；フッ素化エチレン/プロピレンコポリマーなどを包含する。好ましいフルオロポリマーはエチレン/テトラフルオロエチレンコポリマー（ETFE）である。

本発明の組成物は、使用レーザーからエネルギーを吸収できる化合物を含んでなり、その量は、フルオロポリマーの重量に基づいて約2〜7重量%である。組成物は、エネルギー吸収剤を、フルオロポリマーの重量に基づいて約2〜5重量%、最も好ましくは約2〜4重量%の量で含む。

使用するエネルギー吸収剤は、部分的に、使用レーザーに依存する。例えば、ネオジム/イットリウム-ホーリウム（Nd:YAG）レーザーにおいて、二酸化チタンが好ましいエネルギー吸収剤である。

成物と異なって、エネルギー吸収剤もしくは有機化合物のいずれか一方、または不適切量のいずれかの化合物を含んでなる組成物は、レーザーにより容易にマークを形成しない。そのような組成物にマークを付すのに十分なエネルギーを供給するようにレーザーのエネルギー出力を調整した場合、フルオロポリマーの破壊が生じ得る。本発明の組成物は、かなり低いエネルギーレベルでマーク形成可能であり、フルオロポリマー組成物が破壊することはない。

好ましい有機化合物は、硫黄含有化合物、例えば、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネートまたはこれらのオリゴマー、4,4'-チオビス（6-1-ブチル-3-メチル-2-ピリジン）；ヒドロキシ含有化合物、例えば、テトラキス（メチレン-3-（3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン、2,2'-オキサミドビス（エチル3-（3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、レゾルシノールモノアセテート；窒素含有化合物、例えば、トリアリルイソシアナレート、トリアリルシアナレート、ビス-メラミニ

エネルギー吸収剤のみの添加では、レーザーにさらした場合にフルオロポリマーの表面に許容可能なマークを形成することができない。本発明の組成物は、特定フルオロポリマーの溶融加工温度以上の分解温度を有するマーク増強有機化合物をも含んでなる。（フルオロポリマーは、一般に、約220〜400℃のかなり高い加工温度を有する。本発明の実施において好ましい、市販されているエチレン/テトラフルオロエチレンコポリマーは約220〜280℃の溶融温度を有する。）有機化合物単独では、フルオロポリマーにレーザーマーク形成可能性を与えない。しかし、エネルギー吸収剤および有機化合物を含有するフルオロポリマー組成物はレーザーによって容易にマーク形成可能である。好適な有機化合物は、当業者によって容易に決めることができる。マーク増強化合物を決める1つの迅速な方法は、フルオロポリマーの加工温度以上の分解温度を有する化合物を選択し、化合物を約400℃の温度に加熱し、可視変色を行うかどうかを観察することである。典型的には、本発明の組成物は明色であり、得られたレーザーマークは暗色である。本発明の組

ウムベンテート、アセチレンジウレン、L-アラニン、メラミン、アセトアニリド、グアニン、ジベンジルアミン、ジベンジルジフェニルアミン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）-ベンゾフェノン；リン含有化合物、例えば、テトラキス（2,4-ジ-1-ブチルフェニル）-4,4'-ビフェニレンジホスホネート、トリス（2,4-ジ-1-ブチルフェニル）ホスファイト、ビス（2,4-ジ-1-ブチル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリフェニルホスフィンオキシド；およびカルボニル含有化合物、例えば、マグネシウムステアレート、ジフェニルアセトアルデヒド、エチルジマロネートなどを包含する。

本発明の組成物は、フルオロポリマーの重量に基づいて約1〜15重量%の有機化合物を含有する。組成物は、フルオロポリマーの重量に基づいて、有機化合物を好ましくは約2〜10重量%、最も好ましくは約2〜7重量%の量で含有する。

種々の添加剤をポリマー組成物に添加することができる。そのよ

特表平4-503081(6)

うな添加剤は、例示すれば、酸化防止剤、具体的には、アルキル化フェノール、例えば、グッドライト(Goodrite)3125、イルガノックス(Irganox)1010、イルガノックス1035、イルガノックス1076、イルガノックス1093、バルカノックス(Vulcanox)BKFとして市販のもの、有機ホスファイト又はホスフェート、例えば、ジラウリルホスファイト、マーク(Mark)1178、アルキルデンポリフェノール、例えば、エタノックス(Ethinox)330、チオビスアルキル化フェノール、例えば、サントノックス(Santinox)R、ジラウリルチオジプロピオネート、例えば、カースタブ(Carstab)DLTDP、ジミリスチルチオジプロピオネート、例えば、カースタブDMTDP、ジステアリルチオジプロピオネート、例えば、シアノックス(Cyanox)STDP、アミン、例えば、ウィングスチ(Wingsby)29など；UV安定剤、例えば、[2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラト)]n-ブチルアミンニッケル、シアソープ(Cysorpb)UV 1084、3,5-ジ-tert-ブチルフィドロキシ(phydroxy)安息香酸、UVチェック(Chek)

射工程において使用される量は、ポリマーが過剰照射により劣化しないことを確実にするため、一般に、約50Mrad以下である。使用される量は、ポリマーが高線量照射により劣化する傾向に対して均衡しながら、所望強度に依存していることが好ましい。適した量は、一般に、2~40Mrad、例えば2~30Mrad、好ましくは3~20Mrad、より好ましくは4~25Mradまたは4~20Mrad、特に4~15Mradである。電離線は、例えば、加速電子又はガンマ線の形態であってよい。照射は、一般に、ほぼ室温で行われるが、より高い温度を使用してもよい。

照射前に、組成物に架橋剤を含有させておくことが好ましい。好ましい照射架橋剤は、炭素-炭素不飽和基を含有する。多くの場合、架橋剤は、例えば、アリル、メタアリル、プロパルギル又はビニル基に存在してよい少なくとも2つのエチレン性二重結合を有する。好ましい架橋剤は、少なくとも2つのアリル基、特に、3つ又は4つのアリル基を有する。特に好ましい架橋剤は、トリアリルシアマレート(TAC)およびトリアリルイソシアマレート(TAIC)であ

AM-240；架橋剤、例えば、デカブロモジフェニルエーテル、パークロペンタシクロデカン、1,2-ビス(テトラブロモフタルイミド)エチレン；顔料、例えば、二酸化チタン、三酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化鉄などを包含する。そのような添加剤の混合物を使用してもよい。これら添加剤の幾つかは、前記量で存在する場合に、有機化合物としても機能し得る。

本発明の組成物は、フルオロポリマー、エネルギー吸収化合物、および有機化合物を、例えば、バンバリー又はブラベンダーなどの密閉式ミキサー、ブラベンダーまたはZSKなどの二軸スクレーパー押出機などにおいて、フルオロポリマーの熔融温度以上の温度（またはフルオロポリマーが弾性である場合に加工温度以上の温度）で混合することによって調製できる。

本発明の組成物は、要すれば、架橋できる。架橋は、適切な架橋剤、例えば、過酸化物またはアミンの使用によって、または照射、例えば、放射線照射によって行える。

好ましい態様において、組成物は、照射によって架橋される。照

射。他の有用な架橋剤は、トリアリルトリメリテート、トリアリルトリメセート、テトラアリルピロメリテート、1,1,3-トリメチル-5-カルボキシ-3-(p-カルボキシフェニル)インダンのジアリルエステルを包含する。成形前にフッ化炭素ポリマーに含有させることが知られている他の架橋剤は、例えば、アメリカ合衆国特許第3,763,222号、3,840,619号、3,894,118号、3,911,192号、3,970,770号、3,985,716号、3,995,091号、4,031,167号、4,155,823号および4,353,961号に記載されているものである。架橋剤の混合物を使用してもよい。これら架橋剤のいくつかは、適切な量で存在する場合に、有機化合物として使用できる。

組成物は、熔融加工、ラミネート化、押出または他の適切な方法によって成形物品または被覆などに形成できる。本発明の組成物の好ましい用途は、長い電気導体、例えば、ワイヤまたはケーブル用の絶縁である。組成物は、押出によって導体に被覆することが好ましいが、他の方法、例えば、テープ巻き付けなどによって適用する

ことができる。

本発明の組成物の他の好ましい用途は、熱回復性物品、特にワイヤまたはケーブル用のマーカースリーブとして使用する物品の製造である。熱回復性物品は、適当な処理に付された場合に、その寸法的形状が変化し得る物品である。

通常、これら物品は、加熱時に、予め変形される以前の元の形状に向かって回復するが、本願明細書において使用する「熱回復性」なる語句は、予め変形されていなくとも、加熱時に新しい形状を採る物品をも包含する。

その最も通常の形状において、熱回復性物品は、例えば、アメリカ合衆国特許第2,027,962号、3,086,242号および3,597,372号に記載されているように弾性または可塑性記憶性物質を示すポリマー材料からできている熱収縮性スリーブを含んで成る。例えば、アメリカ合衆国特許第2,027,962号において明白なように、元の寸法的に熱安定な形状は、例えば、押出されたチューブが、熱いうちに、寸法的熱不安定な形状に拡張される連続工程

エチレン/テトラフルオロエチレンポリマー (ETFE) 【テフゼル (Tefzel) HT-2055、デュポン市販品】、二酸化チタン、および有機化合物を、第1表に示す量で、ブラベンダー二軸スクリュミキサーにおいて290度（ミキサーの全てのゾーン）および20rpmで混合することにより組成物を調製した。有機化合物は以下のとおりである：

Irg 1010 = テトラキス【メチレン-3-(3,5-ジ-1-
ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピ
オネート】メタン【イルガノックス (Irganox)
1010、チバガイギー (Ciba-Geigy) 市販
品】

DS-TDP = ジステアarylチオジプロピオネート【エバン
ス・ケメティックス (Evans Chemetics) か
ら入手】

Irgaf 168 = トリス(2,4-ジ-1-ブチルフェニル)-
4,4'-ホスファイト【イルガフォス

特表平4-503081 (7)

における一時的形状であってよいが、他の場合において、予め形成された寸法的に熱安定な物品が、別の工程において、寸法的熱不安定形状に変形されてもよい。

熱回復性物品の製造において、ポリマー材料は、所望の寸法的回復性を高める物品の製造のいずれかの工程において、(上記のように)架構されてよい。熱回復性物品の1つの製造方法は、ポリマー物品を所望の熱不安定形状に成形し、ポリマー材料を架構し、ポリマーの結晶融点以上の温度に物品を加熱し、物品を変形し、変形状態において物品を冷却し、物品の変形状態を保つことから成る。使用において、物品の変形状態は熱不安定であるので、加熱により、物品は元の熱安定形状を採ろうとする。

以下の実施例により、レーザーによりマーク形成可能な本発明の組成物の調製およびレーザーによる組成物へのマークの形成を説明する。

実施例1

サンプルの調製

(Irgafos) 168、チバガイギー市販品】

T A I C = トリアリルイソシアネレート

評価

それぞれの試験サンプルをプレスして、0.025インチx6インチx8インチのスラブを得た。0.5~1.2ワット、22.5~28.5アンペアおよび1kHzに設定したNd:YAGレーザー【クアントラド (Quantrad) からのブレイザー (Blazer) 2000】にそれぞれのスラブをさらした。レーザーはドットマトリックスモードに設定した。得られた結果を第1表に示す。

第 I 表						
サンプルNo.	ETFE	TiO ₂	Ir ₂ O ₃	DSTDP	Ir ₂ O ₃ 168	TAIC
1	100%	0	-	-	-	NM
2	98%	0	-	-	2%	NM
3	99%	1%	-	-	-	VL
4	97%	1%	2%	-	-	L
5	97%	1%	-	2%	-	L
6	97%	1%	-	-	2%	L
7	97%	1%	-	-	2%	L
8	92%	1%	-	-	7%	VL
9	98%	2%	-	-	-	VL
10	95%	2%	-	-	2%	M
11	95%	2%	-	-	2%	G
12	97%	3%	-	-	-	L
13	95%	3%	2%	-	-	VG
14	95%	3%	-	2%	-	E
15	95%	3%	-	-	2%	G
16	95%	3%	-	-	2%	E
17	90%	3%	-	-	7%	VG
18	95%	5%	-	-	-	L
19	93%	5%	-	-	2%	G
20	83%	5%	-	-	7%	L

(注) NM: マーク無し

L: 淡いマーク

VL: 非常に淡いマーク

G: 良好なマーク

VG: 非常に良好なマーク

E: 優れたマーク

第 II 表				
サンプルNo.	FEP	TiO ₂	Ir ₂ O ₃	マーク(注)
1	100%	-	-	NM
2	97%	3%	-	NM
3	95%	3%	2%	L

(注) NM: マーク無し

L: 淡いマーク

実施例2

サンプルの調製

フッ素化エチレン/プロピレンコポリマー (FEP) (デュポン市販品)、二酸化チタン、有機化合物を第II表に示した量で、60 c c ミキシングボールを有するブラベンダー密閉式ミキサーにおいて、335℃および50 rpm で混合することにより組成物を調製した。

評価

それぞれの試験サンプルを335℃でプレスして、0.025 インチx6インチx6インチのスラブを得た。ドットマトリックスモードにおいて0.72~1.5ワット、25~33アンペア、1 kHz に設定したNd:YAGレーザー [ブレイザー (Blazer) 2 000] にそれぞれのスラブをさらした。得られた結果を第II表に示す。

国際調査報告

PCT/US 90/00485

1. EXAMINATION OF SUBJECT MATTER IN CONNECTION WITH THE PCT/US 90/00485	
2. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (IPC Class. No.)	
IPC Class. No. C 08 K 13/02, C 08 L 27/12, B 43 H 1/10, 5/24, H 01 B 7/36, // (C 08 K 13/02, 3122, 5/00)	
3. FIELD OF SEARCH	
4. SUMMARY OF DISCUSSION	
IPC Class. No.	C 08 K, C 08 L, B 43 H, H 01 B
5. STATEMENT OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
6. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
7. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
8. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
9. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
10. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
11. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
12. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
13. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
14. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
15. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
16. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
17. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
18. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
19. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
20. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
21. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
22. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
23. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
24. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
25. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
26. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
27. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
28. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
29. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
30. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
31. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
32. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
33. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
34. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
35. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
36. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
37. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
38. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
39. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
40. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
41. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
42. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
43. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
44. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
45. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
46. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
47. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
48. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
49. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
50. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
51. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
52. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
53. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
54. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
55. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
56. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
57. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
58. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
59. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
60. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
61. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
62. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
63. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
64. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
65. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
66. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
67. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
68. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
69. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
70. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
71. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
72. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
73. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
74. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
75. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
76. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
77. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
78. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
79. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
80. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
81. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
82. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
83. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
84. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
85. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
86. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
87. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
88. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
89. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
90. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
91. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
92. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
93. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
94. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
95. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
96. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
97. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
98. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
99. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	
100. DISCUSSION OF DISCUSSION (in the form of a summary of the discussion)	

国際調査報告

US 9000483
SA 34125

This report lists the patent family members entering in the patent document filed in the above-mentioned international search report.
The numbers are as recorded in the 1 original Patent Office EPO file on 04/04/79.
The European Patent Office is to be in better for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document number in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A- 0321091	21-06-89	None	
US-A- 3557050	19-01-71	None	
US-A- 3947525	30-03-76	CA-A- 1025584 JP-A- 6,049,072 US-A- 4039623	31-01-78 11-10-74 02-08-77

For more details about this entry, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12181

第1頁の続き

①Int. Cl. 3	識別記号	庁内整理番号
B 41 M 5/24		8305-2H
5/26		
C 08 K 3/22	K J G	7167-4 J
5/00	K J H	7167-4 J
13/02		
// H 01 B 7/36	Z	7244-5 G

②発明者 トンダー、ステイーブン・エル アメリカ合衆国 94555 カリフォルニア、フリーモント、カリバ
ン・ドライブ 33455番

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.